

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 814 857

(21) N° d'enregistrement national :
00 12662

(51) Int Cl⁷ : H 01 M 8/22, H 04 M 1/72

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 04.10.00.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 05.04.02 Bulletin 02/14.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : SAGEM SA Société anonyme — FR.

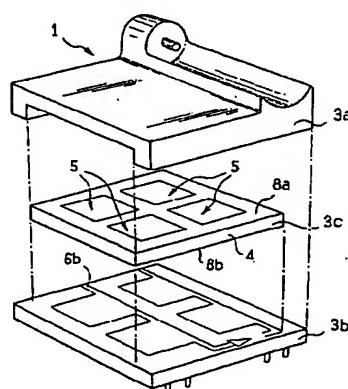
(72) Inventeur(s) : CURLIER PATRICK.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : REGIMBEAU.

(54) MICROPILES A COMBUSTIBLE NOTAMMENT UTILISEES DANS LES DISPOSITIFS ELECTRONIQUES PORTABLES, DANS LES EQUIPEMENTS AUTOMOBILES ET DANS LES DISPOSITIFS DE TELECOMMUNICATION.

(57) L'invention concerne une pile à combustible miniature alimentée par un combustible hydrocarboné qui utilise massivement les microtechnologies pour la réalisation et l'assemblage des sous-ensembles de la pile. Par rapport à l'état de l'art, l'innovation principale consiste à utiliser un semi-conducteur oxydé et rendu poreux sur des zones pré-déterminées, comme accueil d'un polymère électrolytique permettant de constituer la membrane à échange protonique nécessaire au fonctionnement de la pile à combustible.



FR 2 814 857 - A1



BEST AVAILABLE COPY

La présente invention a trait au domaine des micropiles à combustible notamment utilisées dans les dispositifs électroniques portables, dans les équipements automobiles et dans les dispositifs de télécommunication.

Les piles à combustible transforment l'énergie chimique, stockée dans un carburant, en énergie électrique par un procédé électrochimique qui consiste à faire réagir un gaz ou un liquide en présence d'un électrolyte, d'électrodes et d'un catalyseur. Plus précisément, le catalyseur 10 induit la libération des électrons du carburant qui circulent d'une électrode à l'autre par un circuit externe incorporant la charge pendant que les protons traversent le matériau électrolytique séparant les deux électrodes.

Contrairement à une batterie, une pile à combustible ne se décharge pas ou n'a pas besoin d'être rechargée : elle fonctionne tant qu'un combustible et un oxydant alimentent la pile en continu, par apport extérieur. Dans une pile à combustible standard, des atomes d'hydrogène perdent leur électron à l'anode et se combinent à d'autres électrons et à l'oxygène de l'air, à la cathode. L'eau est le seul produit généré à l'issue du procédé et les électrodes ne sont pas consommées. Pour les batteries, au contraire, les électrodes elles-mêmes constituent le matériau qui participe à la réaction chimique. Les batteries compactes au lithium conçues pour les appareils électroniques portables fournissent une tension de sortie de l'ordre de 3 à 4 volts, tandis qu'une cellule élémentaire 20 de pile à combustible ne peut développer plus d'un volt. Grâce à une puissance et un volume spécifique plus élevés, la pile à combustible peut contenir plus d'énergie dans le même volume et la tension de sortie désirée peut être obtenue en mettant plusieurs cellules élémentaires en série. En outre, la pile à combustible est utilisable presque immédiatement après recharge en combustible tandis que les batteries secondaires 25 du type lithium-ion nécessitent une phase d'immobilisation pour le recharge dépendant de leur technologie.

La miniaturisation des piles à combustible doit permettre de conserver une puissance et une énergie suffisantes (i.e. une impédance interne faible), d'atteindre un volume et une masse compatibles avec leur utilisation, et doit permettre la mise en œuvre d'un combustible efficace pouvant être diffusé dans un réseau de distribution grand public. Enfin, le procédé de fabrication des micropiles doit comprendre un nombre limité d'opérations compatibles avec un faible coût de production.

Les membranes des micropiles actuelles sont constituées d'un premier polymère généralement sous la forme d'un film microporeux imprégné d'un second polymère. Le second polymère - typiquement du Nafion 117 ® - joue le rôle d'électrolyte et permet le transfert des protons. La structure solide souple de polymère est revêtue sur ses deux faces d'un ensemble constitué d'une succession de couches minces dont le rôle consiste à catalyser l'oxydation du combustible, à transférer les électrons vers l'anode ou la cathode, à transférer les protons vers la membrane, et à assurer une étanchéité maximale vis-à-vis des liquides (voir WO 98/31062). Les micropiles actuelles sont constituées d'un empilement de membranes et d'électrodes qui sont comprimées pour tenter de garantir l'étanchéité.

Dans ces dispositifs, l'eau contenue dans la membrane qui est nécessaire au transfert des protons, s'évapore sous les contraintes thermiques du fonctionnement ou de l'environnement. En outre, le combustible liquide a tendance à filtrer au travers de la membrane, ce qui réduit l'efficacité de la pile. Enfin, les techniques d'assemblage utilisées pour fabriquer les micropiles actuelles ont un caractère fortement hybride et nécessitent de nombreuses manipulations.

La pile proposée dans le cadre de la présente invention permet de remédier à l'ensemble de ces inconvénients.

La présente invention a pour objet une pile comprenant une électrode à oxygène et une électrode à combustible encadrant une membrane constituée d'un support microporeux imprégné d'un polymère électrolytique, ladite pile étant alimentée par une source d'air et une

source de combustible. Le support microporeux est constitué d'un semi-conducteur.

Le semi-conducteur utilisé comme support solide de la membrane électrolytique permet l'obtention de surfaces de qualité pour le dépôt des 5 électrodes, pouvant ainsi constituer une barrière très efficace aux molécules d'eau incluses dans la membrane et aux molécules de combustible.

L'utilisation d'un semi-conducteur permet également la mise en œuvre de procédés faisant appel aux microtechnologies –pour l'usinage et 10 le dépôt des couches métalliques- et aux techniques de bounding classiques. Les microtechnologies permettent de réaliser des dépôts métalliques multicouches d'épaisseur optimisée.

Le potentiel de microfabrication collective à partir des tranches (wafers) en matériaux semi-conducteurs permet la mise en œuvre d'un 15 nombre limité d'opérations d'hybridation, compatible avec de faibles coûts de production.

Les micropiles selon l'invention peuvent être fabriquées en série selon les moyens automatisés de l'industrie des semi-conducteurs. La taille et la disposition géométrique des cellules peuvent être aisément 20 adaptées. Enfin, les micropiles ainsi fabriquées peuvent être directement intégrées au niveau de l'électronique à alimenter.

L'utilisation d'une membrane électrolytique comprenant un support de semi-conducteur permet de réduire l'impédance interne de la pile grâce à une épaisseur de membrane réduite. En outre, une parfaite 25 étanchéité au combustible, et à l'eau contenue dans la membrane est garantie, si bien qu'un fonctionnement de la pile peut être envisagé à long terme dans un environnement fluctuant.

Le semi-conducteur est de préférence le silicium. Il est avantageusement utilisé sous la forme de tranches (wafers) aux 30 dimensions standards 3' ou 5'.

Le semi-conducteur est oxydé pour le rendre isolant électrique et poreux sur des zones prédéterminées. La porosité est adaptée à la taille

moléculaire du polymère électrolytique. Il est imprégné d'un polymère électrolytique classique qui assure la diffusion des protons dans la membrane. Le polymère électrolytique est par exemple du Nafion® 117 ou un polymère de conductivité ionique similaire.

5 Les électrodes sont déposées à la surface du semi-conducteur. Elles sont avantageusement constituées d'un métal classiquement utilisé dans les réactions d'électrochimie, perméable aux protons, de préférence de l'or ou du Platine ou un masque conducteur.

10 L'épaisseur de l'ensemble catalyseur/électrode est optimisée de manière à assurer un bon rendement de la pile et à garantir l'étanchéité du combustible. L'étanchéité peut être améliorée en conservant une membrane constituée d'un empilement de membranes élémentaires séparées par des couches métalliques perméable aux protons et imperméable au carburant.

15 Du côté carburant hydrogène, l'électrode est recouverte d'un catalyseur comme le Platine ou le Ruthénium et palladium. Selon un mode de mise en œuvre, le matériau catalyseur est déposé en couche mince sur l'électrode. De façon avantageuse, le matériau catalyseur est déposé en plusieurs couches minces dont la structure granulaire peut être différente. Selon un autre mode de mise en œuvre, l'électrode à combustible est recouverte d'une couche de silicium poreux dopé au palladium augmentant la surface effective de la catalyse.

20 Le combustible est de préférence un alcool, tel que le méthanol dilué dans de l'eau nécessaire à la réaction chimique. Un taux de dilution faible garantie une énergie spécifique élevée. A contrario, le taux de dilution faible n'est pas favorable à la limitation de l'empoisonnement du catalyseur par le CO généré par la réaction chimique.

25 La pile selon l'invention est avantageusement dotée d'échangeurs-distributeurs pour les carburants, oxydants et les gaz et énergie générés par les réactions électrochimiques. Du côté combustible, l'évacuation des gaz, notamment le CO₂ et le CO saturé, est conçue en fonction de la connectique d'alimentation d'un réservoir interchangeable.

A cause de la faible cinétique des gaz générés par la réaction électrochimique, et pour limiter les dimensions des échangeurs chargés de répondre à la gestion thermique de la pile, une micropompe de technologie MEMS pourra être utilisée. De la même manière, une 5 micropompe qui pourra être de technologie similaire sera avantageusement utilisée pour assurer la gestion de la circulation de l'air et de l'eau. cet apport de microsystèmes actifs participe à la miniaturisation du dispositif.

Compte tenu du rendement modéré du dispositif (entre 50 et 60%), 10 la partie condensée de l'eau générée par la réaction pourra être évaporée suite à son passage dans un échangeur à proximité des cellules actives.

Les échangeurs peuvent être avantageusement constitués de verre ou de silicium ou de carbone ou un plastique technique.

Les piles selon l'invention peuvent être munies d'un dispositif de 15 réchauffage en cas de gel de l'eau contenue dans la membrane. Ce dispositif est avantageusement localisé à la périphérie des cellules dans la partie non amincie du silicium oxydé. Il est constitué d'un film métallique au travers duquel circule un faible courant. Ce courant peut provenir d'une batterie secondaire d'appoint constamment entretenue par la pile.

20 La pile est avantageusement constituée d'un collectif de cellules élémentaires. Le support semi-conducteur est travaillé à partir d'un tranche (wafer) standard selon la géométrie souhaitée. Il est oxydé et rendu poreux dans les zones concernées, de manière à obtenir les fonctionnalités mécaniques, thermiques et électriques nécessaires à la 25 réalisation de la pile. Le collectif de cellules élémentaires est adapté en nombre aux besoins de puissance. Il peut être ensuite encapsulé dans les échangeurs-distributeurs décrits précédemment.

La membrane électrolytique constituée d'un support semi-conducteur imprégné d'un polymère électrolytique peut être intégrée dans 30 une architecture bipolaire ou unipolaire.

La pile selon l'invention est notamment adaptée à l'alimentation des dispositifs électroniques portables à faible consommation dits nomades.

L'invention est illustrée par les figures suivantes sans y être limitée.

La figure 1 est une représentation schématique illustrant un téléphone mobile dans lequel est intégrée une pile conforme à un mode de réalisation possible de l'invention .

5 La figure 2 est une représentation en vue en perspective éclatée de la pile représentée sur la figure 1

La figure 3a est une représentation schématique de la pile en vue en coupe.

10 La figure 3b est une représentation en vue en coupe selon la ligne AA de la figure 3a.

La figure 3c est une représentation en vue de dessus de la pile de la figure 3a.

La figure 4a et 4b sont des vues agrandies de la coupe transversale d'une pile selon l'invention, au niveau de la membrane électrolytique.

15 La figure 5a est une représentation en vue de dessous du réseau de distribution air/cathode

La figure 5b est une représentation en vue de dessus du réseau de distribution carburant anode.

20 La figure 6 est une représentation en perspective de la pile assemblée.

La pile - référencée par 1 - représentée sur les figures présente une architecture planaire et est constituée d'un assemblage qui comporte un ensemble 3c à membrane et électrodes et deux éléments 3a, 3b formant échangeurs/distributeurs entre lesquels ledit ensemble 3c est encapsulé.

25 Cette pile 1 peut être - ainsi que l'illustre la figure 1 - une pile intégrée dans le boîtier B d'un téléphone portable. A titre d'exemple, elle peut être apte à réaliser une alimentation sous 2 Volts avec une puissance de 2 Watts.

Ainsi que l'illustre plus précisément les figures 2, 3a à 3c, ainsi que 30 4a et 4b l'ensemble 3c est constitué par une anode 8a et une cathode 8b entre lesquelles est interposée une membrane 4.

La membrane 4 et les métallisations 8a, 8b qui définissent l'anode 8a et la cathode 8b présentent, d'un côté et de l'autre de l'ensemble 3c, une pluralité de renflements qui définissent sur la membrane 4 une pluralité de cellules 5 d'échanges électrochimiques.

5 La membrane 4 est constituée par un "wafer" en un matériau semi-conducteur oxydé (silicium oxydé par exemple), qui a été rendu poreux dans les zones qui correspondent aux cellules 5. Cette porosité est dirigée pour obtenir des canaux parallèles entre eux.

10 A cet effet, cette membrane 4 est préalablement traitée par des techniques de masquage et gravure classiquement connues en elles-mêmes pour les matériaux semi-coinducteurs, pour y réaliser les renflements qui correspondent aux cellules 5, ainsi qu'au niveau des zones qui correspondent à ces cellules 5, une pluralité de micro-canaux
11 qui traversent la membrane 4 et rendent celle-ci poreuse, des 15 métallisations correspondant aux électrodes 8a et 8b étant ensuite déposées respectivement d'un côté et de l'autre de la membrane 4.

Dans l'exemple illustré sur la figure 4a, le semi-conducteur poreux imprégné de polymère électrolytique est recouvert d'une couche constituée par un ensemble électrode-catalyseur 10.

20 En variante, ainsi que l'illustre la figure 4b, la membrane 4 est constituée au niveau des cellules 5 d'un ensemble de membranes élémentaires 12 séparées par des couches métalliques 13, l'ensemble étant traversé de microcanaux 11 qui assurent.

25 En se référant aux figures 2 et 3a à 3c, ainsi qu'aux figures 5a, 5b, on comprend que les cellules 5 de la membrane 4 sont, au niveau de l'anode 8a, alimentées en combustible par l'intermédiaire de canaux de diffusion 6a qui sont ménagés dans l'élément 3a et qui conduisent le combustible stocké dans une cartouche 2 jusqu'aux cellules 5.

30 Cette cartouche 2 se présente par exemple sous une forme cylindrique. Elle est reçue dans un réceptacle prévu à cet effet sur l'élément échangeur/distributeur 3a.

Au niveau de la cathode 8b, les cellules 5 de la membrane sont alimentées en air par l'intermédiaire de canaux de diffusion 6b qui s'étendent à travers l'élément 3b et débouchent d'une part dans les cellules 5 et d'autre part à l'extérieur de l'élément 3b.

5 Le combustible est notamment un mélange méthanol/eau. Les protons libérés diffusent dans la membrane 4 des cellules élémentaires 5, tandis que les électrons circulent vers la cathode 8b.

Du CO₂, de l'eau et de la vapeur d'eau sont libérés au niveau de chaque cellule 5.

10 Le CO₂ libéré est évacué dans l'échangeur 3a. L'eau formée au niveau de la cathode 8b peut être évacuée par évaporation au niveau d'échangeurs 15 prévus à cet effet au niveau de l'élément 3b. Au niveau de l'élément 3a, elle peut être recyclée dans le circuit de distribution 6, une micropompe 9 assurant à cet effet le pompage de cette eau aidée par la 15 cinétique de la vapeur d'eau résultant de la réaction exothermique d'oxydation.

La position verticale d'utilisation de l'appareil électronique - illustrée par les flèches sur les figures - favorise la collecte en partie basse des cellules minimisant ainsi l'impact négatif d'isolation de la présence d'eau 20 sur la surface active de la cellule.

Comme on peut le voir plus particulièrement sur la figure 3b, ainsi que sur les figures 5a, 5b et 6, il est prévu sur l'élément 3b formant échangeur/distributeur des pattes métalliques 16a, 16b qui s'étendent à travers ledit élément 3b et qui permettent d'assurer la connexion de 25 l'anode 8a et de la cathode 8b sur une carte à circuit imprimé 17 qui est par exemple une carte qui gère l'alimentation de puissance du téléphone mobile B.

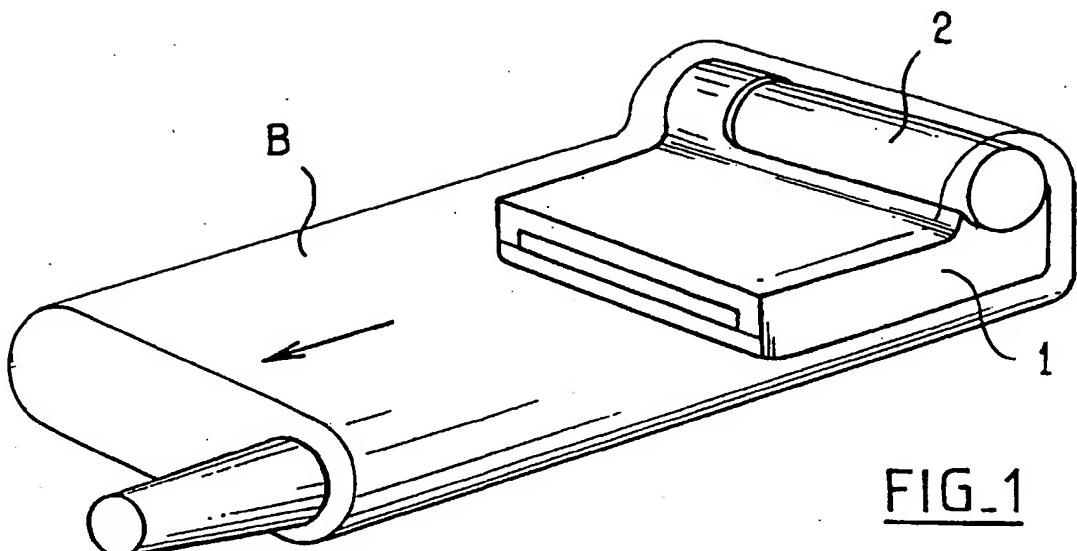
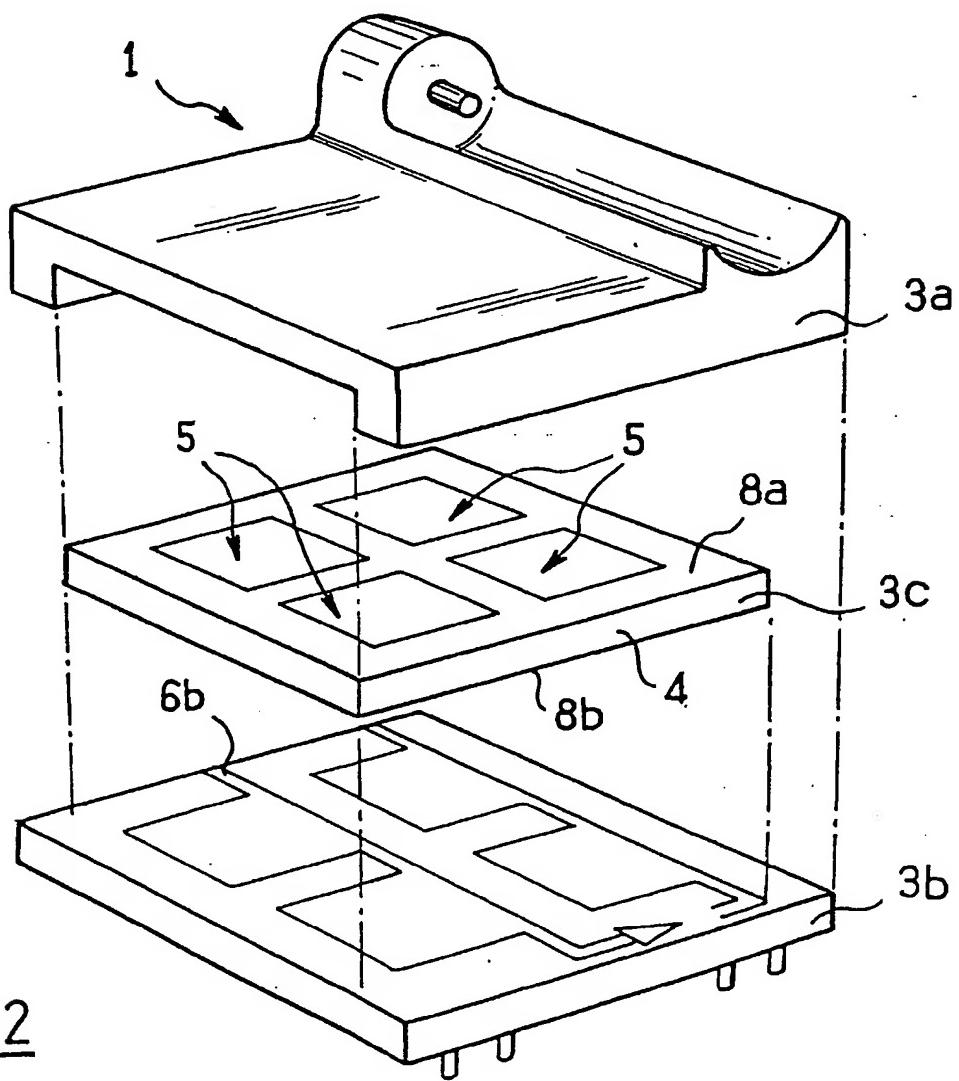
Préférentiellement, des électrodes sont en un métal fortement conducteur.

REVENDICATIONS

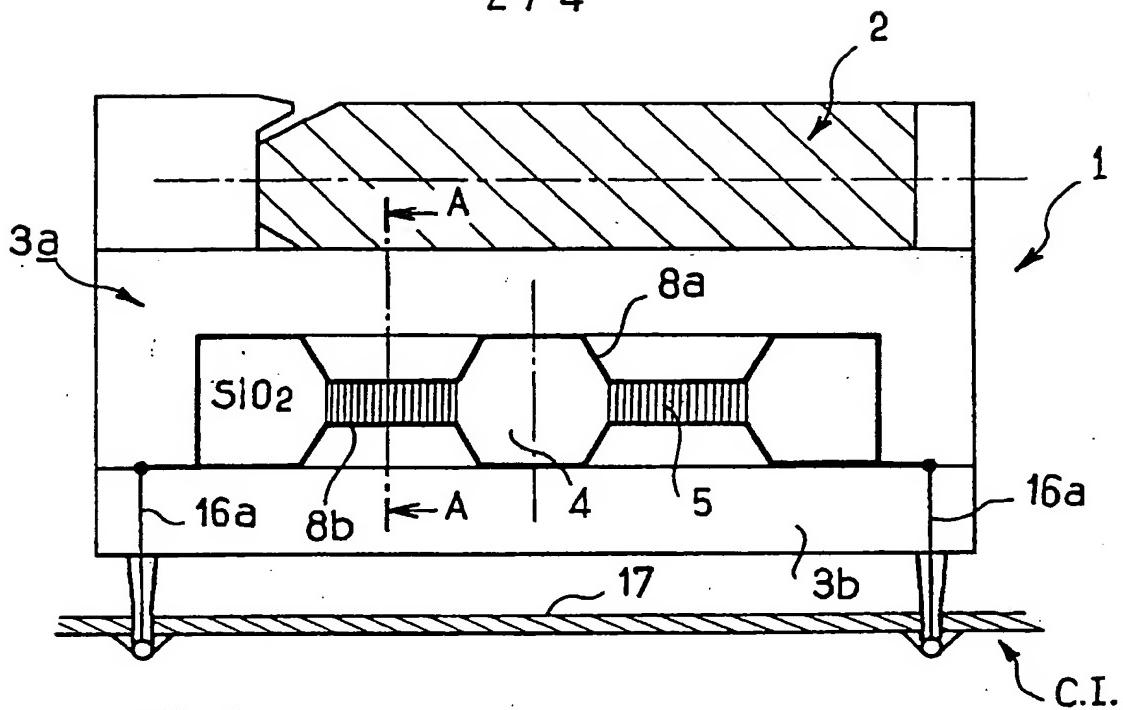
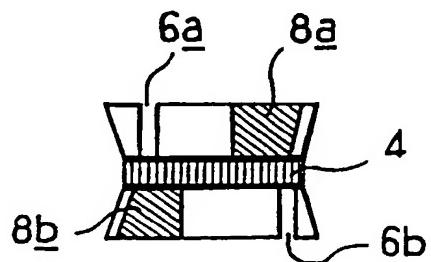
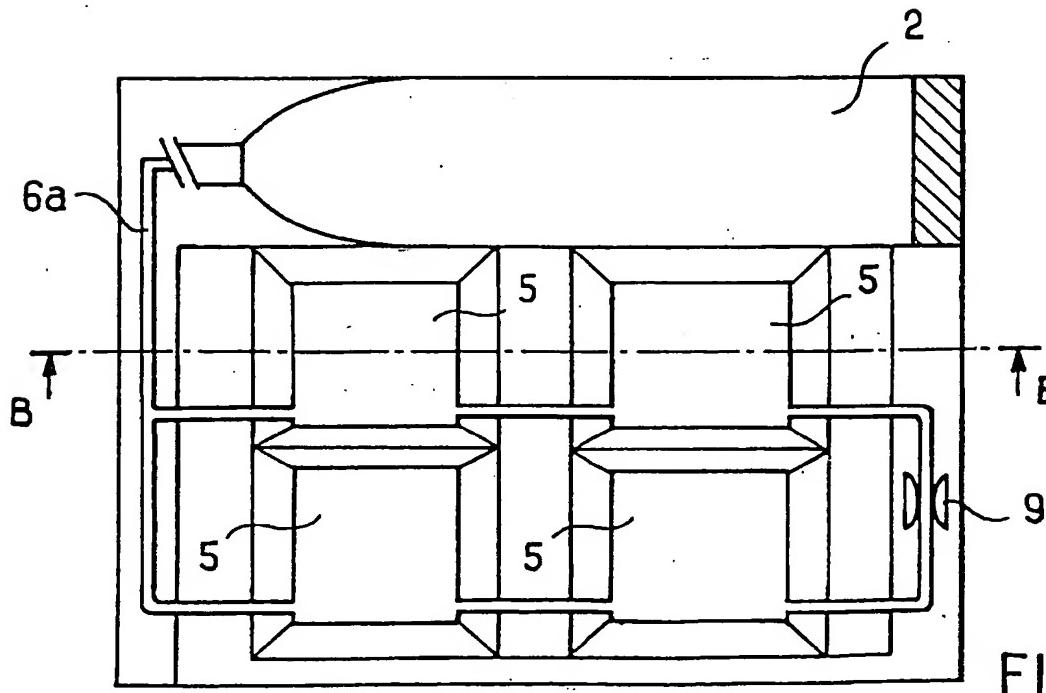
1. Pile à combustible comprenant une électrode à oxygène (8a) et une électrode à combustible (8b) encadrant une membrane (11) constituée d'un support microporeux imprégné d'un polymère électrolytique, ladite pile étant alimentée par une source d'air et une source de combustible, caractérisée en ce que le support microporeux est en un matériau semi-conducteur.
5
- 10 2. Pile selon la revendication 1, caractérisée en ce que le support microporeux est en silicium oxydé.
- 15 3. Pile selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le polymère électrolytique est le Nafion® 117 ou un polymère équivalent.
- 20 4. Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les électrodes (8a et 8b) sont constituées de platine, d'or ou d'un masque conducteur obtenues par des techniques de déposition de couches minces.
- 25 5. Pile selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les électrodes sont en un métal fortement conducteur.
6. Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les électrodes (8a et 8b) sont recouvertes d'un catalyseur constitué de Platine ou de Platine/Ruthénium.
30
7. Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le combustible est un alcool, comme le méthanol.
8. Pile selon la revendication 6, caractérisée en ce que le combustible est du méthanol dilué dans l'eau.

9. Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite pile est dotée d'échangeurs-distributeurs de gaz et de chaleur (3a, 3b).
- 5
10. Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'un collectif de cellules élémentaires.
11. Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la membrane est constituée d'un empilement de membranes élémentaires séparées par des couches métalliques du type Palladium perméable aux protons H² et imperméable au Méthanol pour améliorer l'étanchéité de la membrane au Méthanol.
- 10
- 15 12. Utilisation d'une pile selon l'une des revendications précédentes pour l'alimentation de dispositifs électroniques portables.

1 / 4

FIG. 1FIG. 2

2 / 4

FIG. 3aFIG. 3bFIG. 3c

3 / 4

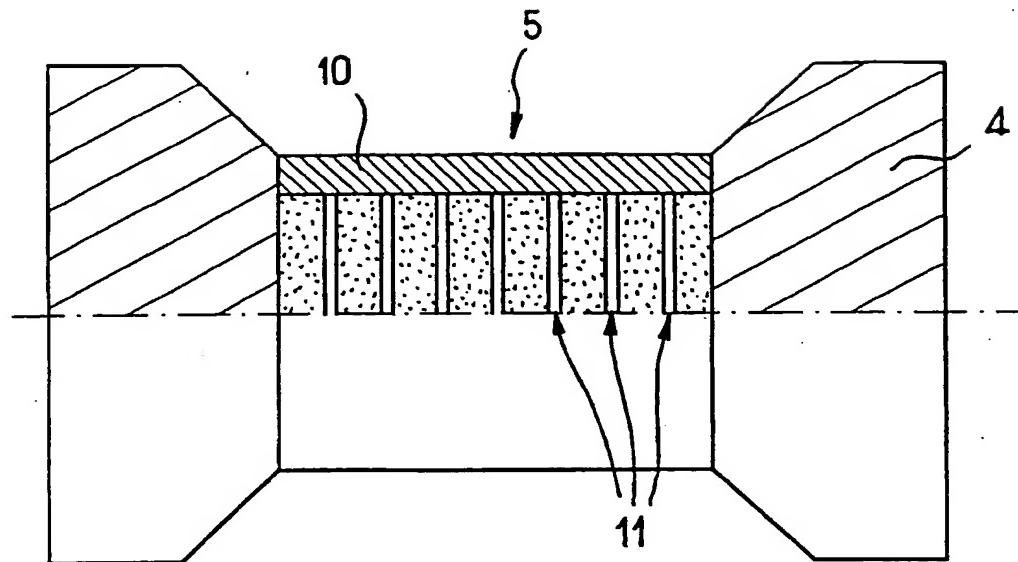


FIG. 4a

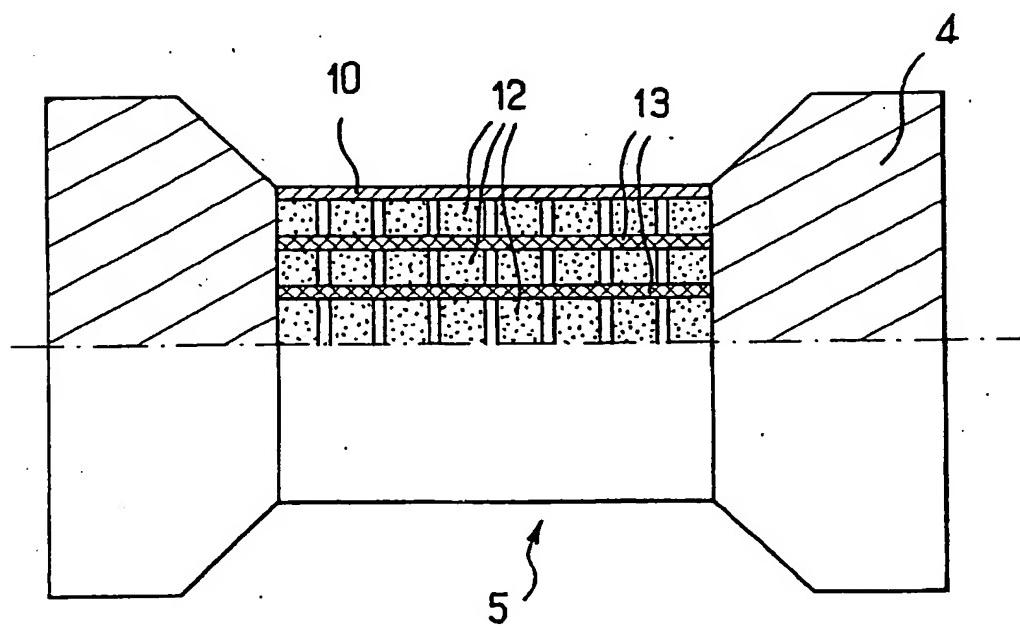
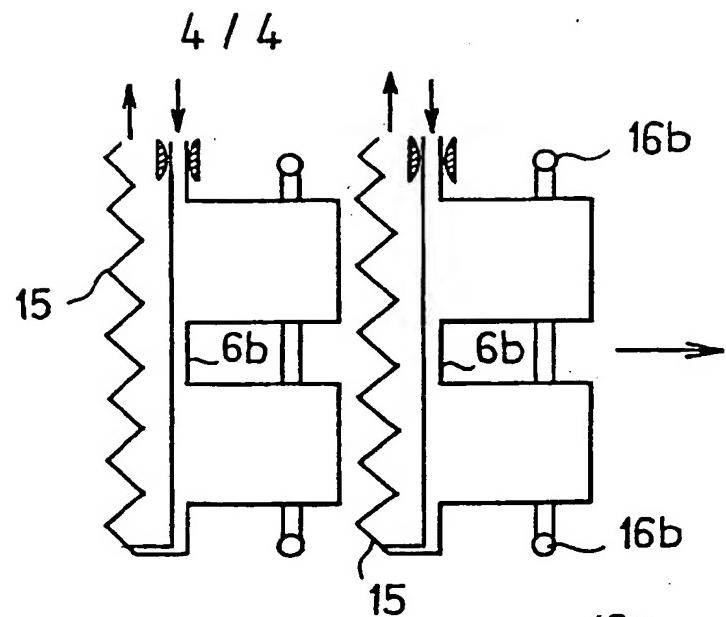
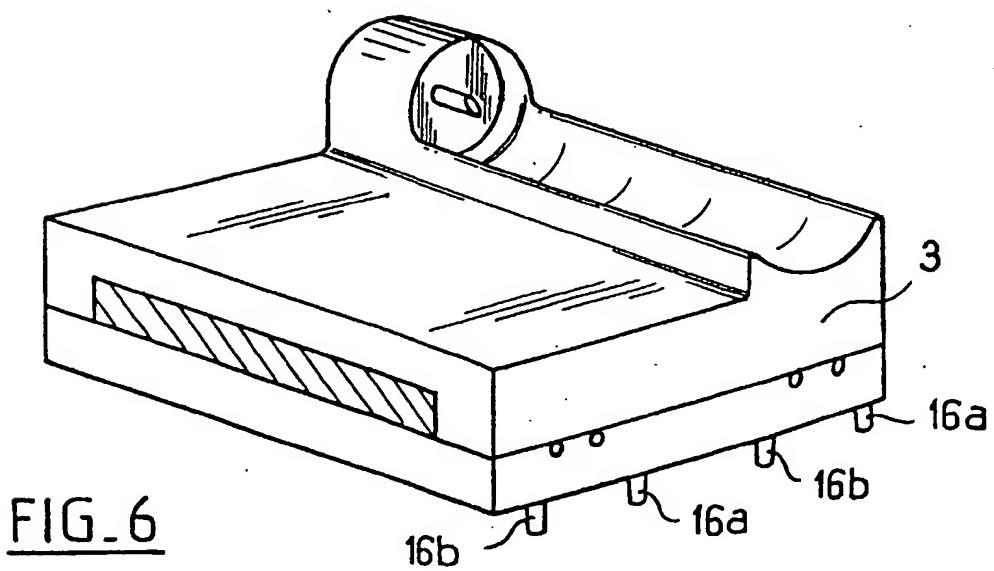
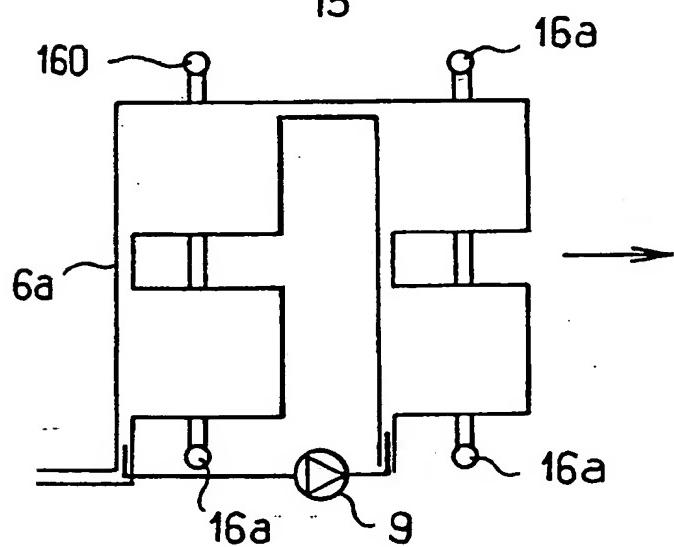


FIG. 4b

FIG. 5aFIG. 5bFIG. 6

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
E	WO 00 69007 A (RYBA GAIL N ; SANDIA CORP (US); BARRON CAROLE C (US); HECHT ANDREW) 16 novembre 2000 (2000-11-16) * revendications 1-3,7,10 * * page 7, alinéa 1 * * page 8, ligne 4 - ligne 8 * * page 10, ligne 16 - ligne 25; figure 8 * * page 12, ligne 1 - ligne 14 * * page 13, ligne 5 - ligne 15 * * page 13, ligne 28 - page 14, ligne 3 * * page 14, ligne 10 - ligne 22 * * page 16, ligne 7 - ligne 21 * * page 18, ligne 17 - ligne 18 * * page 26, ligne 1 - page 27, ligne 6 * * page 28, ligne 25 - ligne 28 *	1-7,9, 10,12	H01M8/22 H04M1/72
A	DE 198 03 132 C (KERNFORSCHUNGSSANLAGE JUELICH) 1 avril 1999 (1999-04-01) * revendication 1; figure 1 *	11	
A	WO 98 21777 A (BUSENBENDER ILONA ; DOHLE HENDRIK (DE); KELS THORSTEN (DE); PEINECK) 22 mai 1998 (1998-05-22) * revendications 1,2; figure 1 *	11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7) H01M
A	WO 00 45457 A (UNIV CALIFORNIA) 3 août 2000 (2000-08-03) * page 15, ligne 3 - ligne 26; revendications 1,6,7,9,21 * * page 12, ligne 28 - page 14, ligne 15; figures 5,6 *	1-6,9	
A	WO 98 31062 A (HOCKADAY ROBERT G) 16 juillet 1998 (1998-07-16) * page 30, alinéa 2; revendications 1,27,33,35,40 * * page 29, ligne 1 - ligne 9 * * page 19, ligne 4 - ligne 16 *	11,12	
		-/-	
1	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
	25 juin 2001	D'hondt, J	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : amie-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			


**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

2814857

N° d'enregistrement national

FA 594508
FR 0012662

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	WO 00 45448 A (ATTI TONY ;NARAYANAN S R (US); OLAH GEORGE (US); PRAKASH SURYA (US) 3 août 2000 (2000-08-03) * revendication 25 *	6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7)
1			
	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
	25 juin 2001	D'hondt, J	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrête-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image
problems checked, please do not report these problems to
the IFW Image Problem Mailbox.**